

BASE MATERIAL AND METHOD FOR KEEPING SURFACE CLEANLINESS OF BASE MATERIAL

Patent Number: JP9295363
Publication date: 1997-11-18
Inventor(s): MACHIDA MITSUYOSHI,; HAYAKAWA MAKOTO
Applicant(s): TOTO LTD
Requested Patent: ☐ JP9295363
Application Number: JP19960112212 19960507
Priority Number(s):
IPC Classification: B32B3/30; B05D5/00; B32B9/00; E04F13/08
EC Classification:
Equivalents:

Best Available Copy

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply remove a contaminant bonded to a surface by rainwater by forming a surface layer containing a photoconductor on a base material and setting the surface average roughness of the upper most surface of the surface layer to a specific value or more.

SOLUTION: A surface layer containing photoconductor particles is formed on the surface of a base material such as a tile, concrete, glass, brick or a plastic. For example, a sol coating method is used as a surface layer forming means and a suspension having photoconductor particles dispersed therein is applied to the base material and the coated base material is baked to form the surface layer. When photoconductor particles are irradiated with light having a wavelength equal to or less than an excitation wavelength, electrons are generated in a conduction band and holes are generated in a charge electron band and the polarity of the surface of the surface layer is increased to increase physical adsorbing water quantity to enhance hydrophilicity. Further, when surface unevenness and surface average roughness Ra is set to $1\mu\text{m}$ or more, this effect becomes marked.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



RECEIVED
OCT 30 2002
TC 1700 MAIL ROOM

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

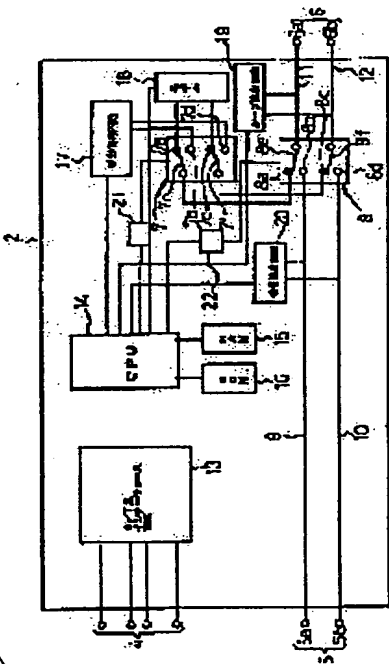
(11)Publication number : 2000-295363
(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl. H04M 11/00
H04M 1/00
H04M 1/57

(21)Application number : 11-097802 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 05.04.1999 (72)Inventor : KAWAMOTO KENJI

(54) CALLER NUMBER ANNOUNCING DEVICE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a caller number announcing device which allows a tele phone set having a caller number display function to display a caller's number even through the telephone set having the caller number display function is connected to a terminal adapter which does not have a caller number announc ing function.
SOLUTION: This caller number announcing device monitors a call setting message of an S/T point interface of a terminal adapter and a calling signal of an analog subscriber telephone line interface of the terminal adapter and has a CPU 14 which records a caller's number included in the call setting message in a RAM 15 and also makes a telephone set 2 provided with a caller number display function to announce the caller's number stored in the RAM 15 when a calling signal from the analog subscriber telephone line interface is received almost at the same time with the arrival of the call setting message.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 9 - 2 9 5 3 6 3

(43)公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 1 月 1 8 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 3/30			B32B 3/30	
B05D 5/00			B05D 5/00	Z
B32B 9/00			B32B 9/00	A
E04F 13/08		8913-2E	E04F 13/08	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平 8 - 1 1 2 2 1 2
(22)出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 5 月 7 日

(71)出願人 0 0 0 0 1 0 0 8 7
東陶機器株式会社
福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号
(72)発明者 町田 光義
福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
(72)発明者 早川 信
福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
(74)代理人 弁理士 小山 有 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 基材及び基材の表面清潔度維持方法

(57)【要約】

【課題】 従来の基材にあっては、付着した汚れを雨水等で自動的に洗浄する効果が薄い。

【解決手段】 光半導体粒子に励起波長以下の波長の光を照射すると、伝導帯に電子が、荷電子帯に正孔がそれぞれ生じ、表面層表面の極性が増して、物理吸着水量が増加することにより、親水性が向上する。また、光半導体粒子に例えば電子捕捉金属 (P t , P d 等) を添加し、励起波長以下の波長の光を照射すると、窒素酸化物を硝酸に、硫黄酸化物を硫酸に酸化するようになる。このとき最表面が親水性なので、降水によって硝酸、硫酸は洗い流される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に光半導体を含有する表面層を形成し、この表面層の最表面の表面平均粗さ (Ra) を $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることを特徴とする基材。

【請求項 2】 基材上に光半導体を含有する表面層を形成し、この表面層の最表面の表面平均粗さ (Ra) を $4\ \mu\text{m}$ 以上とすることを特徴とする基材。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の基材の表面の清潔度を維持する方法であって、この方法は表面層中の光半導体粒子に当該光半導体粒子の励起波長以下の波長の光が照射され且つ表面層に雨水が当るように基材を配置することを特徴とする基材の表面清潔度維持方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はタイル、コンクリート、ガラス、煉瓦、プラスチック等の基材に関し、特に表面に親水性の表面層を形成した基材とこの基材の表面の清潔度を維持する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 タイル等の建築用基材の表面に汚れが付着しないようにするため、従来にあっては表面に撥水性樹脂被膜を形成することが試みられていた。しかしながら、撥水性を持たせた場合、泥水などが水滴となって基材表面に残り、これが乾燥すると落としにくい。また外壁に貼り付けたタイル等には経時的に黒い筋状の汚れが目立つようになる。この汚れは燃焼生成物のカーボンブラック等の疎水性物質からなり、この疎水性物質は水よりも疎水性の基材になじみやすいため、雨水によって流されにくく、材料表面に滞留してしまう。そこで最近では、基材表面に親水性の樹脂コーティングを施すことで、自動洗浄効果を発揮させることが文献（「高分子」1995 第44巻）に提案されている。即ち、基材表面に親水性を持たせることで、表面に薄い水膜を形成し、汚れ成分を付着しにくくするとともに雨水等で容易に汚れを流し落とすというものである。

【0003】 親水性塗料としては、アクリルシリコン系樹脂、水性シリコンコーティング剤、シリコン樹脂とアクリル樹脂のグラフト重合体、シリコン樹脂とアクリル樹脂のブロック重合体、アクリル樹脂、アクリルスチレン樹脂、ソルビタン脂肪酸エチレンオキサイド、ウレタン系アセテート、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリカーボネイトジオール及び／またはポリイソシアネートからなる架橋型ウレタン、ポリアクリル酸アルキルエステル架橋体等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 樹脂コーティングによって基材表面を親水性にした場合でも、水との接触角はせいぜい $30 \sim 40^\circ$ 程度までしか小さくならず、これでは一般的なタイル表面の水との接触角よりも大きく、

自動洗浄効果はタイル以上にはならない。しかも樹脂コーティングすることで親水性を発揮するまでに数ヵ月を要し、それまでに汚れが付着してしまう。

【0005】 一方、一般的な施釉タイル表面の水との接触角は約 20° 、アクリル樹脂板の水との接触角は約 50° 、シリコン被覆板の水との接触角は約 90° 、PTFE板の水との接触角は約 105° である。このように水との接触角が 20° 以上であると、十分な親水性があるとは言えず、汚れを雨水等で流し落とす自動洗浄効果を発揮することができない。即ち、燃焼生成物や都市塵埃等は基本的に疎水性であるため、基材の水との接触角が大きくなると同じ疎水性を示す基材表面に付着しやすくなり、汚れが目立つようになる。また、燃焼生成物や都市塵埃以外の汚泥等の汚れは、水との接触角が $20^\circ \sim 50^\circ$ 程度の親水性を発揮する。したがって、基板表面の水との接触角が $20^\circ \sim 50^\circ$ の場合に基材表面と汚れとが類似の親水性を発揮することになり、付着しやすくなって汚れのピーク値を示す。

【0006】 これとは逆に、基材表面の水との接触角が 20° 以下、好ましくは 10° 以下、更に好ましくは 1° 以下になると、無機物質（汚れ）に対する親和性よりも水に対する親和性の方が高くなり、表面に優先的に付着する水によって無機物質の付着が阻害されるとともに、付着した或いは付着しようとする無機物質が水によって容易に洗い流されることになるが、長期に亘って基材表面の水との接触角を 10° 以下に保つ技術が開発されていない。

【0007】 更に製造当初の施釉タイルの表面はガラス質であり、親水性を有している。しかしながら、時間とともに汚れ成分も同等に付着し、経時的に親水性を喪失し、そして親水性を一旦喪失するとそれを回復することができない。（「ガラス表面設計」近代編集社：1983 年発行）

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは酸化チタン及び酸化錫等の光半導体粒子に励起波長以下の波長の光を照射すると、これらを含有する基材の表面は親水性を発揮し、しかも表面の凹凸（表面平均粗さ：Ra）を $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以上にすると、その効果は顕著となるとする知見に基づいて本発明をなした。

【0009】 即ち、本発明に係る基材は、その表面に酸化チタン、酸化錫等の光半導体粒子を含有する表面層が形成され、この表面層の最表面の水との接触角は 10° 未満好ましくは 1° 未満になる。尚、基材にはタイル、コンクリート、ガラス、煉瓦、プラスチック等が含まれる。また表面層には白金、パラジウムを添加してもよい。

【0010】 また、表面層を形成する手段としては、ゾル塗布法、有機チタン法及び塗料を親水処理する方法等適当である。ゾル塗布法は基材上に光半導体粒子を分散

させた懸濁液を塗布し、この後焼成する方法である。

【0011】有機チタン法は、金属アルコキシド、金属キレート等の前駆体を基材上に塗布後、加水分解、脱水縮重合して金属酸化物を生成させ、次いで、金属酸化物を結晶化させて光半導体を得る方法である。

【0012】また塗料を親水処理する方法は、オルガノアルコキシシラン、オルガノアルコキシシロキサン等の塗料と光半導体粒子を混合した後、基材に塗布し、次いで加熱して前記塗料のアルコキシ側鎖を加水分解、脱水縮重合させ、次に、光半導体の励起波長以下の光を照射してオルガノ側鎖を水酸基に置換させて得る方法である。

【0013】更に本発明に係る基材の表面清潔度維持方法は、基材を表面層中の光半導体粒子に当該光半導体粒子の励起波長以下の波長の光、即ちバンドギャップ以上のエネルギーを有する光が照射されるように配置するとともに、基材表面の表面層に雨水が当るように配置した。

【0014】酸化チタン、酸化錫等の光半導体粒子に励起波長以下の波長の光を照射すると、伝導帯に電子が、荷電子帯に正孔がそれぞれ生じ、表面層表面の極性が増して、物理吸着水量が増加することにより、親水性が向上する。

【0015】また、光半導体粒子に充分な酸化還元力を持たせるべく、例えば電子捕捉金属（P1、P2等）を添加し、励起波長以下の波長の光を照射すると、窒素酸化物を硝酸に、硫黄酸化物を硫酸に酸化するようになる。このとき最表面が親水性なので、降水によって硝酸、硫酸は洗い流される。

【0016】そして、親水性が向上して基材表面に物理吸着水層が維持される限り、疎水性の汚れや両性官能基を有する汚れ成分は基材に固着していることができなくなって、親水性が維持されるとともに防汚性が維持される。

【0017】また、光（紫外線）が長時間照射されずに、疎水性の汚れや両性官能基を有する汚れ成分が基材に固着した場合でも、光を照射するだけで、基材表面に物理吸着水量が形成され、これが増加することによって、前記同様汚れ成分は基材に固着していることができなくなって、親水性が回復するとともに防汚性が発揮される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

（実施例1）図1に示すような15cm角の東陶機器製の無釉タイルAS02M11に、石原産業製の酸化チタンゾルSTS-11を固形分換算で4.5mg塗布し、880℃で10分焼成して表面に表面層を形成した。表面層の構造は図2に示すように酸化チタン粒子が表面から露出し、その表面平均粗さ（Ra）は1μm以上であつ

た。

【0019】（実施例2）タイルとして15cm角の東陶機器製の無釉タイルAB02E01を用いた以外は実施例1と同様にして表面層を形成した。

【0020】（実施例3）タイルとして15cm角の東陶機器製の無釉タイルAB02E11を用いた以外は実施例1と同様にして表面層を形成した。

【0021】（実施例4）タイルとして15cm角の東陶機器製の無釉タイルAB02E11を用い、石原産業製の酸化チタンゾルSTS-11を固形分換算で30mg塗布した以外は実施例1と同様にして表面層を形成した。

【0022】（実施例5）15cm角の東陶機器製の無釉タイルAB02E11に、石原産業製の酸化チタンゾルSTS-11と多木化学製酸化錫ゾル（溶質濃度10重量%、平均結晶子径3.5nm）を溶質重量比50:50で混合後、混合ゾルを固形分換算で4.5mg塗布し、880℃で10分焼成して表面に表面層を形成した。

【0023】（実施例6）15cm角の東陶機器製の無釉タイルAB02E11に、石原産業製の酸化チタンゾルSTS-11と多木化学製酸化錫ゾル（溶質濃度10重量%、平均結晶子径3.5nm）を溶質重量比99:1で混合後、混合ゾルを固形分換算で4.5mg塗布し、800℃で10分焼成して表面に表面層を形成した。

【0024】（実施例7）15cm角の東陶機器製の無釉タイルAB02E01に、石原産業製の酸化チタンゾルSTS-11と日産化学製シリカゾル（スノーテックス20）を溶質重量比90:10で混合後、混合ゾルを固形分換算で4.5mg塗布し、880℃で10分焼成して表面に表面層を形成した。

【0025】（実施例8）15cm角の東陶機器製の無釉タイルAB02E11に、石原産業製の酸化チタンゾルSTS-11と日産化学製シリカゾル（スノーテックス20）を溶質重量比75:25で混合後、混合ゾルを固形分換算で4.5mg塗布し、880℃で10分焼成して表面に表面層を形成した。

【0026】（実施例9）10cm角のアルミニウム板に、石原産業製の酸化チタンゾルSTS-11とメチルトリメトキシシランを固形分換算で溶質重量比50:50で混合後、混合物を150℃で15分間保持して加熱硬化させ、その後0.6mW/cm²のBLBランプを72時間照射して表面層を形成した。

【0027】（実施例10）10cm角のソーダライムガラスにチタントトラエトキシドをエタノール中で分散し塩酸を添加した溶媒をフルーコーティング法で塗布し、数分室温で放置後、500℃で1時間焼成して表面層を形成した。

【0028】上記の実施例と比較するために表面層を形成しない比較例を用意した。具体的には以下の通りであ

10

20

30

40

50

る。

比較例 1 : 東陶機器製の無釉タイル A S O 2 M 1 1

比較例 2 : 東陶機器製の施釉タイル A B O 2 E 0 1

比較例 3 : 東陶機器製の施釉タイル A B O 2 E 1 1

比較例 4 : 東陶機器製の光触媒抗菌衛生陶器試験片

比較例 5 : 東陶機器製の光触媒抗菌タイル試験片

【 0 0 2 9 】以下の (表 1) に各実施例と比較例の水との接触角、接触角の維持性、接触角の回復性の実験結果

項 目	実 施 例										比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
水との接触角 (°)	0	8	5	6	0	0	0	0	0	0	21	29	26	29	29
維持性 (°)	0	6	5	6	0	0	0	0	0	0	25	34	34	30	31
回復性 (°)	0	6	5	6	0	0	0	0	0	0	23	30	28	26	22

【 表 2 】

項 目	実 施 例			
	1	2	3	4
表面粗さ Ra (μm)	4.3	0.9	0.3	0.6
水との接触角 (°)	0	8	5	6

【 表 3 】

項 目	実施例		比較例	
	7	8	2	3
色 差	0.7	2.1	5.6	5.5
光沢度残存率 (%)	93.4	86.3	74.1	75.0

【 0 0 3 1 】水との接触角は、滴下後 3 0 秒で協和界面化学社製接触角測定器 C A - X 1 5 0 型で測定した。水との接触角の維持性は、0.2 mW / c m² の B L B ランプを 1 週間照射し続けたときの水との接触角を測定した。水との接触角の回復性は、暗所に 1 6 時間放置後、0.6 mW / c m² の B L B ランプを 1 時間照射したときの水との接触角を測定した。表面平均粗さ (R a) は、J I S B 0 6 0 1 に準拠して測定した。

【 0 0 3 2 】また、色差及び光沢度残存率は、4 5 ° に傾斜した試料の上端に流下水を 1 5 0 m l 滴下し、1 5 分乾燥させる。その後、蒸留水を 1 5 0 m l 滴下し、1 5 分乾燥させる。上記サイクルを 1 サイクルとし、2 5 回走査を繰り返したときの、色差と、光沢度の残存率を求め、汚れの度合いを評価する。ここで、流下水は、懸

を記す。また (表 2) に実施例 1 ~ 4 の表面平均粗さ (R a) と水との接触角の関係を示す。更に (表 3) に実施例 7、8 と比較例 2、3 の色差及び光沢度残存率を示す。また、図 3 に水との接触角と色差との関係を、図 4 に水との接触角と光沢度残存率との関係を示す。

【 0 0 3 0 】

【 表 1 】

濁物質を水中に濃度 1.0 5 g / リットルで分散させた懸濁液で、懸濁物質は、親水性カーボンブラック 4.8 重量 %、疎水性カーボンブラック 4.8 重量 %、イエローオーカー 6 4.3 重量 %、焼成関東ローム 2 1.4 重量 %、シリカ粉 4.7 重量 % からなる汚れである。尚、色差は試験前後の色差の変化を東京電色社製色差計にて測定した。また光沢度の残存率は、試験後の光沢度を試験前の光沢度で除した値とした。(J I S Z 8 7 4 1 に準拠)

【 0 0 3 3 】 (表 1) から本発明に係る建築用基材は親水性と、その維持・回復性に優れていることが分る。特にシリカ (実施例 7、8)、親水処理されたシロキサン (実施例 9) または酸化錫 (実施例 5、6) を添加した場合には、水との接触角が 0 ° となる。(表 2) から R a が 1 μ m 以上の実施例 1 では、水との接触角は 0 ° となることが分る。

【 0 0 3 4 】 (表 3) 及び図 3、図 4 から、水との接触角は 1 0 ° 未満、好ましくは 0 ° である。このためには表面層の表面平均粗さ (R a) を 1 μ m 以上、好ましくは 4 μ m 以上とすべきと言える。

【 0 0 3 5 】

【 発明の効果 】以上に説明した如く本発明によれば、基材の表面に、酸化チタンや酸化錫等の光半導体粒子を含有する表面層を形成し、表面層の表面平均粗さ (R a) を 1 μ m 以上、好ましくは 4 μ m 以上とすることで、表面層の最表面における光半導体粒子の作用を十分に発揮し得るようにして、表面層の最表面の水との接触角を 1 0 ° 未満好ましくは 1 ° 未満としたので、表面に付着した汚れを雨水等で簡単に除去できる。

【 0 0 3 6 】したがって、表面層中の光半導体粒子に当該光半導体粒子の励起波長以下の波長の光が照射され、且つ表面層に雨水が当るように基材を配置することで、

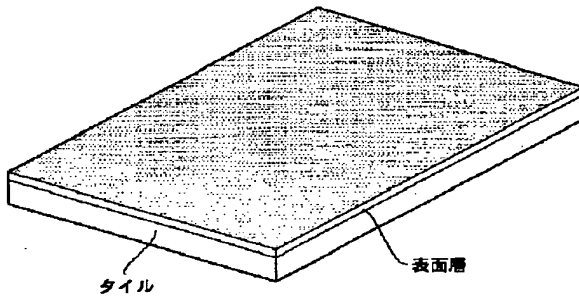
7

基材に自動浄化機能を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る基材としてのタイルの斜視図

【図 1】



8

【図 2】 同タイル表面に形成される表面層の拡大図

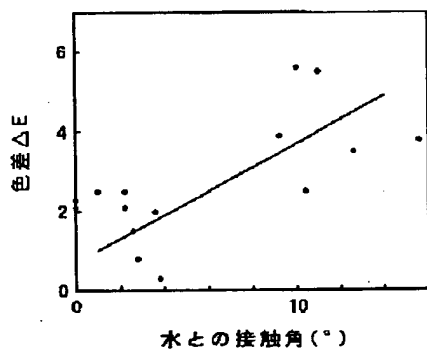
【図 3】 水との接触角と色差との関係を示す図

【図 4】 水との接触角と光沢度残存率との関係を示す図

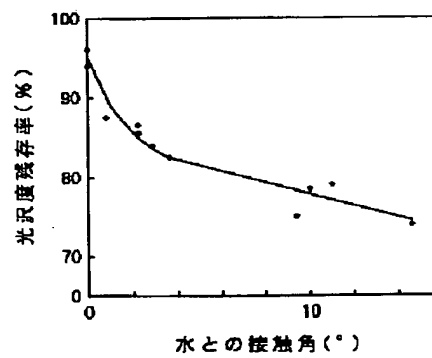
【図 2】



【図 3】



【図 4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)